

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年8月9日 (09.08.2001)

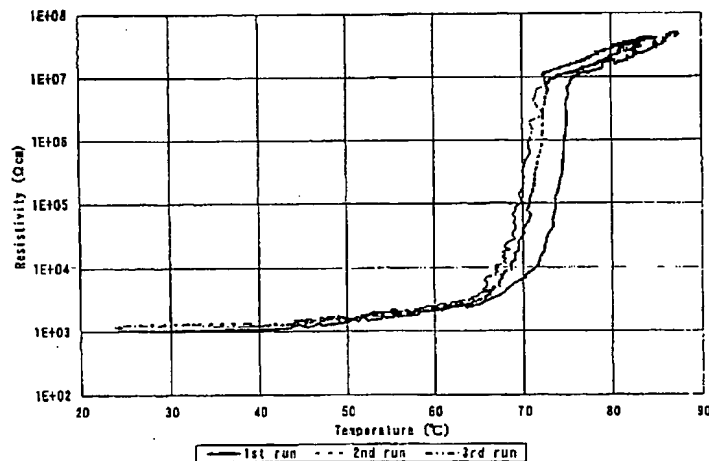
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/57889 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01C 7/02 (74) 代理人: 弁理士 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00666
- (22) 国際出願日: 2001年1月31日 (31.01.2001) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-23942 2000年2月1日 (01.02.2000) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩本泰昌 (IWAMOTO, Yasumasa) [JP/JP]; 有富忠利 (ARIDOMI, Tadatoshi) [JP/JP]; 大久保洋一 (OKUBO, Yoichi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 Chiba (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION AND PTC ELEMENT

(54) 発明の名称: 導電性ポリマー組成物およびPTC素子



(57) Abstract: A conductive polymer composition which comprises 100 parts by weight of a crystalline polymer (A) and 5 to 150 parts by weight of conductive particles (B) dispersed therein, wherein the crystalline polymer (A) undergoes crystal transitions to thereby enable the composition to show PTC characteristics.

[続葉有]

WO 01/57889 A1



(57) 要約:

(A) 結晶性ポリマー 100 重量部に (B) 導電性粉末 5 ~ 150 重量部を分散させた導電性ポリマー組成物であって、該 (A) 結晶性ポリマーが結晶転移することにより、PTC 特性を示す導電性ポリマー組成物である。

明 細 書

導電性ポリマー組成物およびPTC素子

技術分野

本発明は、PTC (Positive Temperature Coefficient) 特性を有する新規な導電性ポリマー組成物および該組成物を使用したPTC素子に関する。

背景技術

常温（室温）で抵抗が低く、温度上昇と共に抵抗が上昇する（電気抵抗が正の温度係数を持つ）特性を有する導電性ポリマーを使用したPTC素子は、電池、電子デバイスなどの異常時の過電流保護素子として用いられている。

従来、導電性ポリマーのPTC素子としては、特開2000-21605号公報に、融点が100℃以上のポリエチレンと融点が100℃未満のコポリマーの混合物と金属硼素化物との組成物が開示され、特開平11-214203号公報および特開平11-5915号公報などに、高密度ポリエチレンなどの結晶性ポリマーとカーボンブラックなどの導電性フィラーとの組成物が開示されている。

また、USP 5, 837, 164、USP 5, 985, 182、USP 6, 074, 576およびUSP 6, 090, 313（対応特開平10-116703号公報、特開平11-329076号公報および特開2000-188206号公報）などには、ナイロン11を含む半結晶性ポリマーと炭素基粒状導電性充填剤との組成物が開示され、該組成物は、140～200℃の範囲内のスイッチング温度に於いて25℃に於ける電気固有抵抗の少なくとも 10^3 倍の電気固有抵抗を有することを特徴とすることが記載されている。

また、特開平5-3103号公報には、放射線架橋導電性ポリマー組成物などが開示されている。

また、USP 4, 980, 541（対応特表平4-500745号公報および特開平11-144907号公報）には、(i) PTC挙動を示し、(ii) 20℃にて $0.01 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率 R_{cp} を有し、(iii) (a)少なくとも5%

の結晶度および融点 T_m を有する有機ポリマー、および(b)4.0未満のpHを有するカーボンブラックを含んでなる導電性ポリマー組成物が開示され、上記(a)の有機ポリマーとして、ポリエチレンなどのオレフィンのポリマーあるいはコポリマー、フッ素含有ポリマーなどが例示されている。このUSPには、4.0以上のpHを有するカーボンブラックを用いると高温でエージング後の組成物の安定性が損なわれることが記載されている。

また、USP 5,181,006およびUSP 5,093,036（対応特表平4-500694号公報）には、PTC挙動を示し、(1)結晶度が少なくとも5%である有機ポリマー、(2)室温でポリマーを溶解するのに適した活性溶媒、および(3)pHが4.0未満であるカーボンブラックを含んでなるポリマー厚膜インキが開示されている。上記(1)の有機ポリマーとしては、1種以上のオレフィンのポリマー；少なくとも1種のオレフィンとこれと共重合可能な少なくとも1種のモノマーとのコポリマー、例えば、エチレン／アクリル酸、エチレン／アクリル酸エチルおよびエチレン／酢酸ビニル；ポリオクテナマーなどのポリアルケナマー；熔融成形可能なフルオロポリマー、例えばポリビニリデンフルオライドおよびそのコポリマー；および2種またはそれ以上のこのような結晶性のポリマーの混合物などが記載されている。

また、USP 4,304,987には、結晶性ポリマーとカーボンブラックとからなるPTC特性を示す組成物が開示されている。該USPには、上記結晶性ポリマーとして、ポリエチレンなどのオレフィンのポリマーあるいはコポリマー、フッ素含有ポリマーなどが例示され、上記組成物は、照射や加熱によって架橋されていることが好ましいことが記載されている。また上記組成物のPTC特性の態様として、130℃付近で抵抗値が極大を示し、それよりも高温域では抵抗が低下していることが記載されている。

上述したような従来のポリマー組成物がPTC特性を示す要因としては、一般に、次のようなことが言われている。

「カーボンブラックを充填した結晶性ポリマー組成物の強いPTC効果は、ポリマー結晶の融解による熱膨張に伴うカーボンブラックの平均粒子間の距離の増大が原因である。」（Polymer 41 (2000) p.7279）、あるいは「低抵抗状態から

高抵抗状態の遷移は、ポリマー結晶の融解による体積膨張が原因である。」(Polymer Engineering and Science, July 1999(39) p.1207)。

すなわち、結晶性ポリマーの融解がPTC特性の要因となる。そのため、従来のポリマー組成物は、PTC素子に使用する場合、該素子の形状を保持するため、架橋などの工程が必要になる。

また、従来のポリマー組成物のPTC特性は、次の機構で発現すると言われている。上記組成物のポリマー成分の結晶融点より低温度では、ポリマー成分の非晶質領域に分散された導電性粒子が互いに接触しているため、導電ルートが形成されて低抵抗を示す。温度上昇により、ポリマー成分の結晶領域が融解して非晶質領域の体積が増大し、導電性粒子の粒子間距離が増大するため、導電ルートが切断されて高抵抗を示す。そして、上記組成物の温度が常温に下がると、ポリマー成分の非晶質領域の体積の減少により、導電性粒子の粒子間距離が近づくため、導電ルートが再形成されて低抵抗になる。

このように、従来のポリマー組成物のPTC挙動は、結晶性ポリマーの融解を利用するため、従来のポリマー組成物をPTC素子に使用する場合には、該素子の形状を保持するために、放射線架橋などの流動防止の特殊な工程が必要である。また、上記ポリマーの融解は遅いのでPTC挙動が緩慢となる場合があり、より鋭敏な動作が望まれている。

また、PTC挙動は、場合によっては、従来の作動温度より、さらに低温で作動することが望まれる場合があり、改善が望まれている。

また、従来のポリマー組成物のPTC素子は、繰り返し安定性が悪い場合があり、改善が望まれている。

また、従来のポリマー組成物は、PTC特性により抵抗が急激に上昇する温度より高温でNTC（電気抵抗が負の温度係数を持つ）特性を示す場合があり、該NTC特性を示す温度とPTC特性を示す温度とが近い場合、改善が望まれている。

また、トランス-1,4-ポリブタジエンは、結晶多形であり、50～80℃付近で相転移することが知られている。すなわち、低温相での結晶形は単斜相であるが、高温で擬六方晶に変化するといわれている（例えば、Polymer Preprint

s, Japan Vol.49, No.8 (2000)を参照)。

また、Polymer Handbook 3rd. edition には、トランスポリブタジエンは、結晶相としてModification IとIIがあり、それぞれ、密度が 0.97 g cm^{-3} 、 0.93 g cm^{-3} であり、 75°C でModification IからModification IIに転移が起こることが記載されている。

従って、本発明の目的は、比較的低温度でPTC挙動を示し、PTC挙動が鋭敏で且つPTC挙動の繰り返し安定性に優れており、また温度上昇後も流動性がなく、PTC素子の形状を保持するための工程を必要とせず、しかもPTC素子としての高抵抗を示す温度に幅がある、導電性ポリマー組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明は、(A)結晶性ポリマー100重量部に(B)導電性粉末5～150重量部を分散させた導電性ポリマー組成物であって、該(A)結晶性ポリマーが結晶転移するものであることを特徴とするPTC特性を有する導電性ポリマー組成物を提供することにより、上記目的を達成したものである。

また、本発明は、該(A)結晶性ポリマーが結晶転移し、体積が増大することにより、PTC特性を示すことを特徴とする上記の導電性ポリマー組成物を提供するものである。

また、本発明は、該(A)結晶性ポリマーが、トランス-1,4結合を85%以上有するトランス-1,4-ポリブタジエンであることを特徴とする上記の導電性ポリマー組成物を提供するものである。

また、本発明は、該(B)導電性粉末が、カーボンブラックであることを特徴とする上記の導電性ポリマー組成物を提供するものである。

また、本発明は、該カーボンブラックが、pHが6以上のものであることを特徴とする上記の導電性ポリマー組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記の導電性ポリマー組成物を使用したことを特徴とするPTC素子を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の参考例 1 で製造されたトランス-1, 4-ポリブタジエンの DSC チャートである。

図 2 は、本発明の参考例 1 で製造されたトランス-1, 4-ポリブタジエンの TMA チャートである。

図 3 は、本発明の実施例 1 の PTC 素子の PTC 挙動を示すチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる (A) 結晶性ポリマーは、結晶転移するポリマーである。該ポリマーは、固相状態での結晶転移により体積が増大するものであることが好ましく、また該結晶転移による体積が急激に増大するものが好ましい。

また、上記結晶性ポリマーは、結晶化度が 5% 以上、特に 10~60% のものが好ましい。該結晶化度の測定方法は、X 線回折による方法、密度による方法、示差熱測定による方法などが挙げられる。例えば、示差熱測定による結晶化度 x は、結晶化度 100% の融解熱に対する、測定試料の融解熱の比 ($x = \Delta H / \Delta H_0$) で表すことができる。

上記結晶性ポリマーは、低温安定型の結晶と高温安定型の結晶とがあり、結晶型が転移温度で転移するものであり、その際、体積変化を伴う。このことは、上記結晶性ポリマーが結晶転移点付近で線膨張率が急激に増大することから判る (図 2 を参照)。

上記結晶性ポリマーとしては、トランス-1, 4-ポリブタジエン、トランス-1, 4-ポリイソプレン、トランス-2, 3-ジクロロブタジエンなどの、結晶転移する結晶性トランスジエンポリマーが好適に用いられ、これらの内でも、トランス-1, 4-ポリブタジエンが特に好ましい。トランス-1, 4-ポリブタジエンの場合、50~80℃ 付近で相転移する。

本発明の導電性ポリマー組成物を使用した PTC 素子の PTC 特性の発現機構は、従来の導電性ポリマーを使用した PTC 素子のようにポリマーの溶融によるものでなく、上記結晶性ポリマーが結晶転移することによるものである。

上記結晶性ポリマーとして用いられるトランス-1, 4-ポリブタジエンとし

ては、トランス-1, 4結合の含量が、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等などのスペクトルからの算出で、通常85%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは99%以上のものを用いるのがよい。トランス-1, 4結合の含量が上記の範囲よりも低くなると、ポリマーの規則性が小さくなるので結晶化度が下がることになって好ましくない。

上記トランス-1, 4-ポリブタジエンの重量平均分子量は、特に限定はないが、好ましくは1万~12万である。重量平均分子量が上記よりも大きいと、結晶化度が低下したり加工性が困難な場合があり、重量平均分子量が上記よりも小さいと、強度、靱性が劣る場合がある。ここで重量平均分子量とは、スチレンを標準物質としゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、溶媒として α -ジクロロベンゼンを用いて求めたものである。

また、上記トランス-1, 4-ポリブタジエンは、その分子量分布、すなわち重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が3以下であることが好ましい。

また、上記トランス-1, 4-ポリブタジエンの融点は、好ましくは120~145℃である。

また、上記トランス-1, 4-ポリブタジエンは、低温結晶構造から高温結晶構造へ結晶転移する。このことは、示差走査型熱量計（DSC）の測定で、結晶転移に伴う発熱が起こっていることから判る。この結晶転移温度が50~80℃であり、分子量、ミクロ構造などによって変えることができる。上記トランス-1, 4-ポリブタジエンは、2つの結晶構造間の転移速度が速く、導電性ポリマー組成物としてのPTC特性が優れている。また、相転移に伴う発熱は、50~250 J/gが好ましく、80~200 J/gであることが好ましい。

上記トランス-1, 4-ポリブタジエンの結晶化度は、DSC測定で融点での発熱で評価でき、5%以上が好ましい。

ここで、上記トランス-1, 4-ポリブタジエンの融点および結晶転移点の測定は、示差走査型熱量計（DSC）によって以下のようにして行うことができる。窒素雰囲気下、まず一定温度で昇温し、200℃で完全に融解させた後、一定温度で30℃まで降温し再結晶化し、再度200℃まで昇温する。2回目の昇温時

の示差熱を測定し融解に相当するピークのピーク点、結晶転移に相当するピークのピーク点を、融点、結晶転移点とする。

上記トランス-1, 4-ポリブタジエンには、アミン-ケトン系、芳香族第2級アミン系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系、ベンツイミダゾール系、ジチオカルバミン酸系、チオウレア系、亜リン酸系、有機チオ酸系、特殊ワックス系、また2種類以上の混合系等の抗酸化剤、光安定剤、熱安定剤、難燃剤などを添加することによってポリマーの安定性、寿命を伸ばすことができる。抗酸化剤としては、例えばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどである。

さらに、有機系核剤、無機系核剤、または高融点ポリマー核剤などの結晶核剤を0.01~6重量%添加することができる。

また、本発明の特徴に悪影響を及ぼさない限りにおいて、他のポリマー、結晶性ポリマーあるいは無定形ポリマーを添加してもよい。

上記トランス-1, 4-ポリブタジエンは、公知の重合方法によって製造することができる。

触媒として、バナジウム系、チタン系、ニッケル系、コバルト系、バリウム系、リチウム系触媒などを用いることができる。このうち、バナジウム系、チタン系が特に好適である。バナジウム系触媒としては、例えば、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウムなどが挙げられる。助触媒として、周期律表第I~III族元素金属の有機金属化合物、有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物、またはアルモキサンからなる触媒系を用いることができる。中でも、有機金属ハロゲン化合物、具体的にはセスキエチルアルミニウムクロライド(EASC)、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)などのクロル化有機アルミニウム化合物を好ましく用いることができる。これらの触媒および助触媒は、それぞれ、単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

上記の触媒および助触媒の組合わせとしては、バナジウムトリアセチルアセトナート、セスキエチルアルミニウムクロライド(EASC)およびジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)の組合わせを好適に用いることができる。

重合方法としては、溶媒を用いて行う溶液重合、触媒を担体に担持して用いる気相重合、ブタジエンモノマーを媒体とするバルク重合などが採用できる。

溶液重合で利用できる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ミネラルオイルなどが挙げられる。

各々の重合方法においては、通常、重合時間が1分～12時間、好ましくは5分～2時間、重合温度が $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 70^{\circ}\text{C}$ で重合を行うことができる。

本発明においては、前記の触媒系でブタジエンの重合を行うことができるが、ポリマー物性を損なわない範囲において少量の異種オレフィン、共役ジエン、または非共役ジエンとの共重合を行ってもよい。該オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ノルボルネン、シクロペンテン、トリメチルビニルシランなどが挙げられる。上記共役ジエンとしては、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。上記非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエンなどが挙げられる。

本発明における(B)導電性粉末としては、黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンウィスカー、金属導電性粉末、炭素や金属の薄膜をコーティングした無機化合物などが挙げられ、これらのうちでもカーボンブラックが特に好ましい。

上記カーボンブラックとしては、市販されているアセチレンブラック（電気化学工業㈱製の商品名デンカブラックなど）、ケッチェンブラック（三菱化学㈱製）などが用いられる。上記カーボンブラックとしては、粒径が小さく微細なもの、ストラクチャーが発達しているもの、グラファイト化が進んでいるものが好ましい。また、上記カーボンブラックとしては、形状、特性が種々のものを用いることができる。例えば、pHが6～10のカーボンブラックを好ましく用いること

ができる。

上記金属導電性粉末としては、ニッケル（Ni）、銀（Ag）、銅（Cu）、チタン（Ti）、鉄（Fe）、タングステン（W）、錫（Sn）などの金属、または、これらの合金を用いた導電性粉末が挙げられる。これらは、単独でも混合して用いてもよい。

上記のカーボンブラックと金属導電性粉末との混合物を導電性粉末として用いても良い。該混合物を用いる場合は、カーボンブラックと金属導電性粉末との割合は、カーボンブラック：金属導電性粉末＝20～0.1：1（重量部）が好ましい。

本発明の導電性ポリマー組成物の組成割合は、上記（A）結晶性ポリマー100重量部に対し、上記（B）導電性粉末が5～150重量部、好ましくは5～70重量部である。（B）導電性粉末の割合が5重量部よりも小さいと、室温での導電性が十分でなく、また（B）導電性粉末の割合が150重量部よりも大きいと、該導電性粉末がポリマー中に十分に分散しにくくなり、組成物の機械的強度が低下するので好ましくない。

各成分の混合方法としては、一般的に樹脂組成物の混練り方法として用いられる方法が挙げられる。混練機としては、ブラベンダー、一軸押出機、二軸混練機、バンバリーミキサー、加熱ロール、ニーダー、ミキシングロール、三本練りロール、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

上記の各成分を混練りして得られる本発明の導電性ポリマー組成物は、射出成形、ブロー成形、押出成形などによって、シート、成形品、フィルム、パイプ、チューブなどの任意の形状に成形できる。また、本発明の導電性ポリマー組成物を該ポリマーの良溶媒に溶解してインキにし、該インキをドクターブレードなどにより基板上に塗布することにより、シート状、フィルム状に成形できる。

また、本発明のPTC素子は、本発明の導電性ポリマー組成物をシート状に成形した導電性シートの両面に、接着剤層を介在させてまたは介在させずに、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、鉄、鉄合金、銅合金などの金属板の電極が形成されたものであり、導電性シートが本発明の導電性ポリマー組成物で成形されている以外は、従来のPTC素子と同様のものである。

本発明の導電性ポリマー組成物は、比較的低い温度（90℃より低い温度）でPTC挙動を示し、繰り返し動作させた後も抵抗の上昇が小さい優れた特性（PTC挙動の繰り返し安定性）を有している。

本発明におけるPTC挙動とは、25℃における比抵抗 R_1 と温度 T_x における比抵抗 R_2 との比が、 $\log(R_2/R_1) \geq 1.5$ として与えられるような温度 T_x が少なくとも1つは存在することであり、望ましくは $\log(R_2/R_1) \geq 4$ である。本発明の導電性ポリマー組成物において、このような T_x は、結晶性ポリマーの相転移温度より上でかつ融点より下に存在する。

結晶性ポリマーとしてトランスポリブタジエンを用いた本発明の導電性ポリマー組成物にあっては、低温（0～60℃）で比抵抗が $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$ であり、高温（80～100℃）で比抵抗が $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ である。

また、本発明の導電性ポリマー組成物は、PTC素子としての繰り返し使用による抵抗の変化が少ない特徴を有している。

また、本発明の導電性ポリマー組成物は、PTC素子として、 T_x となる温度が40～50℃連続しており、PTC素子としての高抵抗を示す温度に幅がある特徴がある。

また、本発明の導電性ポリマー組成物は、PTC素子として、PTC特性カーブが急峻である、すなわち、抵抗の上昇率が温度に対して敏感である特徴を有している。例えば、低抵抗から高抵抗への変化率が 10^3 である温度変化が15℃の範囲以内である。

また、本発明の導電性ポリマー組成物は、従来の結晶性ポリマー組成物の該ポリマーの熔融によるものとはPTC特性の発現機構が異なり、結晶変換によりPTC特性を発現する。そのため、本発明の導電性ポリマー組成物は、融点よりも比較的低い温度でPTC特性を示すので、形状を保持することができ、従来のポリエチレン系組成物のように形状を保持するための架橋（クロスリンク）などの工程が不要である。

本発明の導電性ポリマー組成物を使用したPTC素子は、回路保護素子、温度感応スイッチなど、さらに具体的には、トランス、モーターの加熱保護、回路のIC、LSIの加熱、過電流保護、電池パックの加熱、過電流保護、コンピュー

タおよび周辺機器の加熱、過電流保護などに好適に用いることができる。

また、本発明の導電性ポリマー組成物は、従来のものに比べて、PTC特性の作動温度付近で、圧力に対して変形が小さく、種々の用途に好適である。

以下に、本発明で用いられる結晶性ポリマーを合成した参考例、および本発明の実施例を挙げるが、本発明は、これらの参考例および実施例により制限されるものではない。

尚、参考例において、「トランス-1, 4結合の含量」は、日本電子製回折格子赤外分光光度計（FT-IR）JIR-5500を用い、KBr錠剤法で求めたIRスペクトルから算出した。すなわち、トランス-1, 4結合に相当する 966 cm^{-1} 付近のピーク、シス-1, 4結合に相当する 730 cm^{-1} 付近のピーク、及びビニル結合に相当する 912 cm^{-1} 付近のピークの各面積を求め、各ピーク面積の和でトランス-1, 4結合に相当するピーク面積を割ったものをトランス-1, 4結合の含量とした。

また、「融点」及び「結晶転移点」は以下のように求めた。セイコー電子工業株式会社製SSC5200の示差走査型熱量計（DSC）を用い、アルミ製サンプルパンに試料10mgを入れシールしたものを、窒素雰囲気下、まず室温より $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 200°C で5分間加熱することにより完全に融解させた後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 30°C まで降温し5分間再結晶化し、再度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温した。2回目の昇温時の示差熱を測定し、融解に相当するピークのピーク点、結晶転移に相当するピークのピーク点をそれぞれ「融点」、「結晶転移点」とした。

（参考例1）トランス-1, 4-ポリブタジエンの合成

十分に窒素置換したオートクレーブ中にトルエン37.5Lを入れ、ブタジエン12.5Lを加えた後、触媒としてオキシバナジウムトリクロライド（ VOCl_3 ）を 250 mmol および助触媒としてジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）を 1250 mmol 加え、重合を開始した。重合は窒素雰囲気下、 -5°C で30分間行った。重合溶液は2倍量の回収エタノールに加えて、ポリマー

を沈殿させ回収した。回収したポリマーは、エタノールにより洗浄した後、老化防止剤イルガノックス 1075 を 3 重量%混合し、乾燥させた。

この時得られたポリブタジエンは、収量 4.8 kg, 重量平均分子量は 11.2 万, トランス-1,4 結合の含量は 99%, 融点は 131°C, 結晶転移点は 72°C であった。結晶転移での発熱は、112 J/g であった。融点での発熱は、55 J/g であり、結晶化度 100% での理論値を 85 J/g とすると、結晶化度は 65% であった。図 1 に、上記ポリブタジエンの DSC チャートを示した。また、図 2 に、島津製作所製 TMA-50 で室温から 120°C の範囲で 5°C/分の昇温で測定した上記ポリブタジエンの線膨張率 ν s 温度を示した。図 2 から明らかなように、上記ポリブタジエンの線膨張率が結晶転移点付近で急激に増大しており、上記ポリブタジエンは、結晶転移点付近で体積が増大していることが判る。

(実施例 1)

参考例 1 で製造されたトランス-1,4-ポリブタジエン 100 重量部とアセチレンブラック (FX-35) 16 重量部および銅粉 5 重量部とをブラベンダーで配合し、シート状に成形して導電性シート (厚み 1 mm) を得た。この導電性シートの両面に、銀ペーストを塗付して電極を設け、PTC 素子を作製した。この PTC 素子は、25°C での比抵抗が $1.3 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ で、85°C の比抵抗が $3.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ であり、 $\log(R_2/R_1) = 4.4$ であり、PTC 特性を示した。また、図 3 から明らかなように、この PTC 素子は、室温と 85°C との間での動作を 3 回繰り返しても、室温での低抵抗および高温での高抵抗が安定している。

(実施例 2 ~ 6)

参考例 1 で製造されたトランス-1,4-ポリブタジエン 100 重量部に下記表 1 に示す所定量の導電性粉末を配合し、ブラベンダーを用い 190°C で 15 分間混練して、導電性ポリマー組成物をそれぞれ得た。これらの組成物をそれぞれシート状に成形し (シートの厚み 1 mm)、実施例 1 と同様の PTC 素子をそれぞれ作製した。下記表 2 から明らかなように、いずれの PTC 素子も PTC 特性を示した。尚、下記表 3 に、実施例に用いた導電性粉末の特性を示した。

〔表 1〕

実施例	導電性粉末およびその配合量			
	名 称	重量部	名 称	重量部
2	FX-35	14	—	—
3	FX-35	14	SN-100P	1
4	FX-35	16	SN-100P	1
5	ケッチェンブラック	8	—	—
6	FX-35	50	—	—

〔表 2〕

実施例	低 温 時 抵 抗 R_0		高 温 時 抵 抗 R_2		$\log(R_2/R_0)$
	測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比 抵 抗 (Ωcm)	測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比 抵 抗 (Ωcm)	比
2	r. t.	$3.7 \text{ E} + 03$	85	$2.9 \text{ E} + 05$	1.9
3	15	$1.2 \text{ E} + 03$	84	$1.0 \text{ E} + 06$	2.9
4	15	$7.0 \text{ E} + 01$	91	$3.2 \text{ E} + 04$	2.7
5	25	$5.9 \text{ E} + 03$	85	$1.1 \text{ E} + 09$	5.3
6	25	$2.1 \text{ E} + 00$	110	$8.2 \text{ E} + 00$	1.6

〔表 3〕

導 電 性 粉 末	一 次 粒 径 (μm)	p H	比 表 面 積 (m^2/g)
FX-35 ^{*1}	25	9~10	130
ケッチェンブラック ^{*2}	30	9.0	800
SN-100P ^{*3}	0.01~0.03	2.5~3.5	60~70

* 1 : 電気化学工業㈱製のデンカブラック (カーボンブラック)

* 2 : 三菱化学㈱製のケッチェンブラック EC (カーボンブラック)

* 3 : 石原産業㈱製の透明導電材 (酸化スズ粉末)

産業上の利用可能性

本発明の導電性ポリマー組成物は、比較的低温でPTC挙動を示し、PTC挙動が鋭敏で且つPTC挙動の繰り返し安定性に優れており、また温度上昇後も流動性がなく、PTC素子の形状を保持するための工程を必要とせず、しかもPTC素子としての高抵抗を示す温度に幅があり、PTC素子材料として有用なものである。

請 求 の 範 囲

1. (A) 結晶性ポリマー 100 重量部に (B) 導電性粉末 5 ～ 150 重量部を分散させた導電性ポリマー組成物であって、

該 (A) 結晶性ポリマーが結晶転移するものであることを特徴とする PTC 特性を有する導電性ポリマー組成物。

2. 該 (A) 結晶性ポリマーが結晶転移し、体積が増大することにより、PTC 特性を示すことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の導電性ポリマー組成物。

3. 該 (A) 結晶性ポリマーが、トランス-1, 4 結合を 85% 以上有するトランス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の導電性ポリマー組成物。

4. 該 (B) 導電性粉末が、カーボンブラックであることを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 3 項の何れかに記載の導電性ポリマー組成物。

5. 該カーボンブラックが、pH が 6 以上のものであることを特徴とする請求の範囲第 4 項記載の導電性ポリマー組成物。

6. 請求の範囲第 1 ～ 5 項の何れかに記載の導電性ポリマー組成物を使用したことを特徴とする PTC 素子。

Fig .1

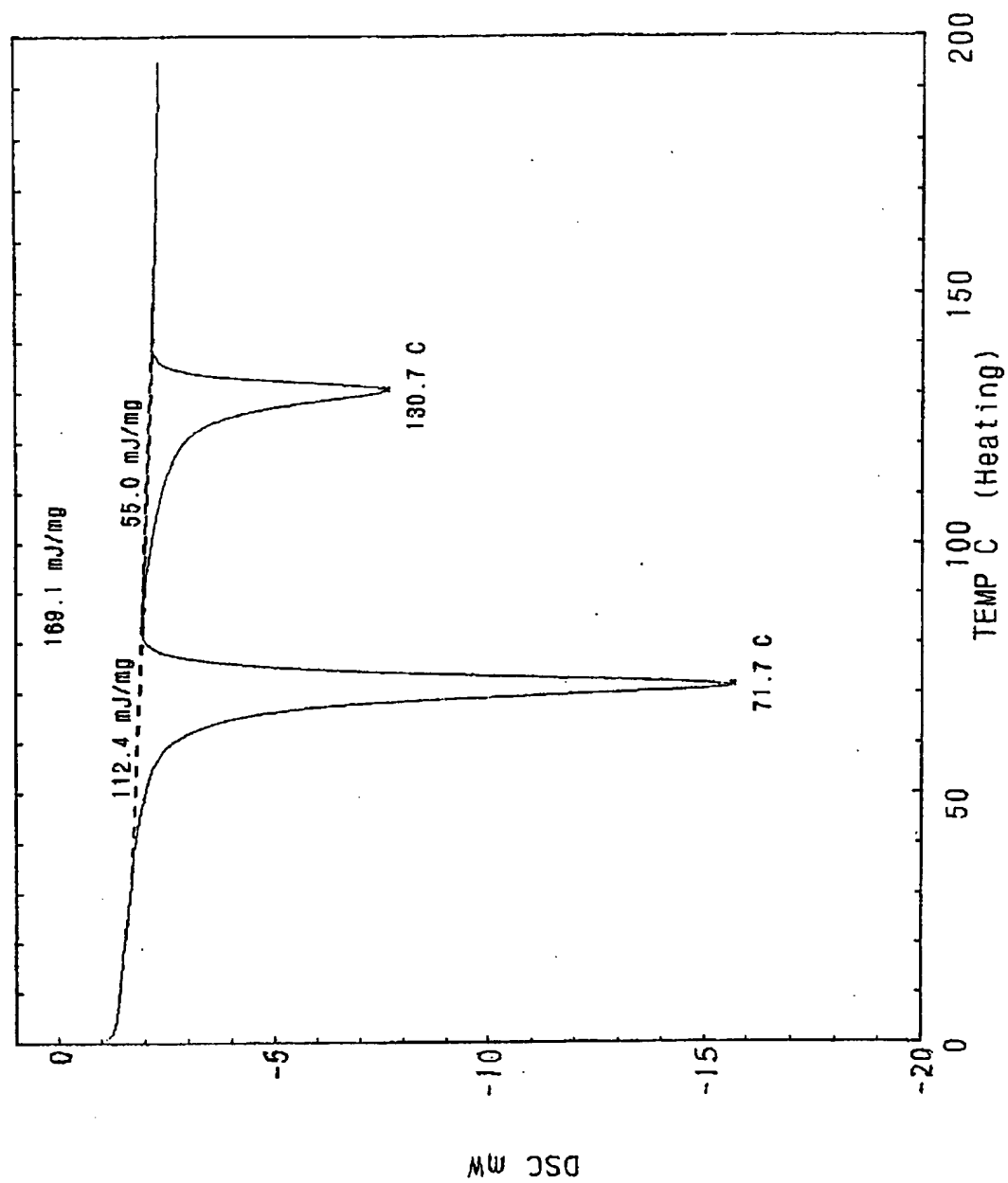


Fig .2

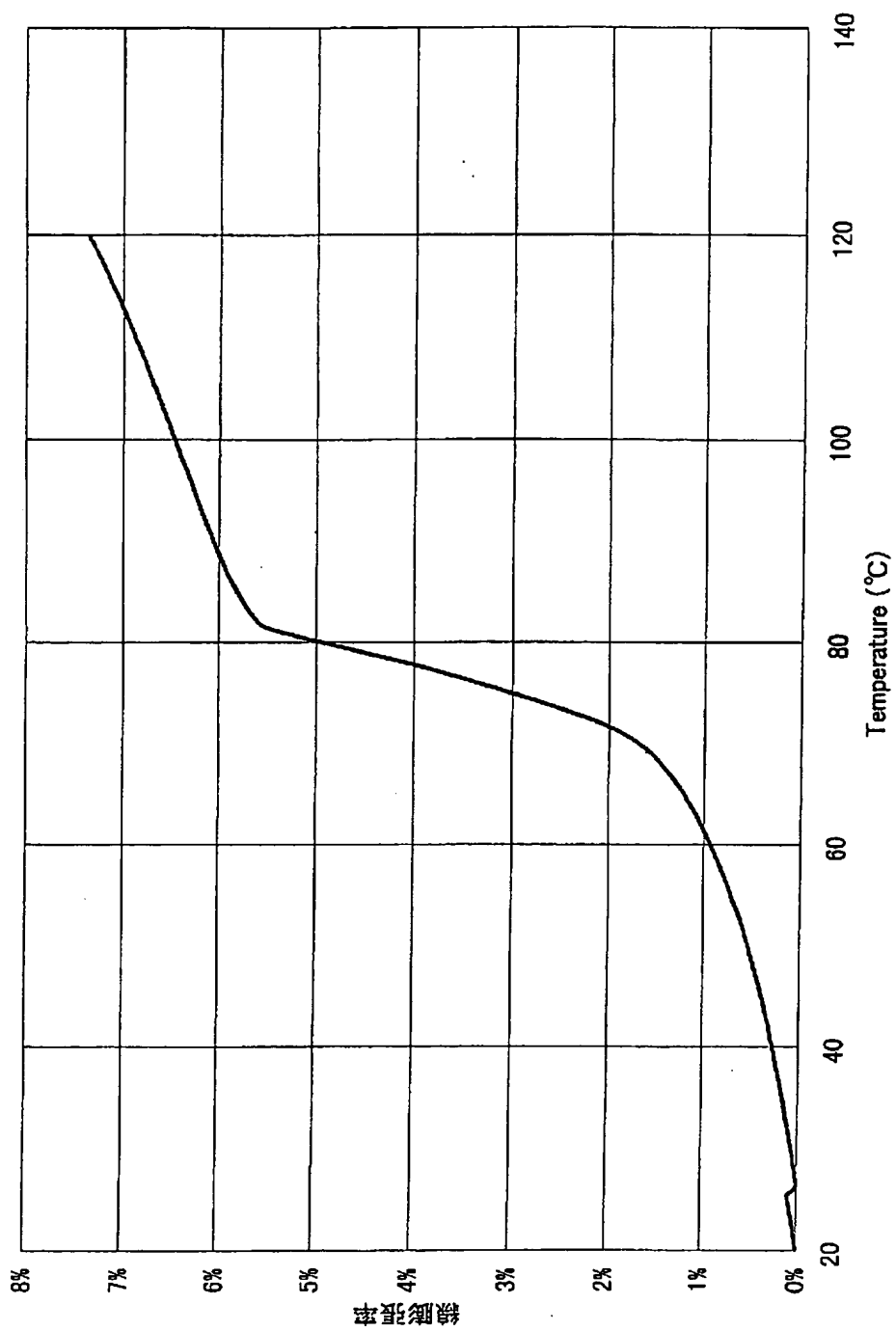
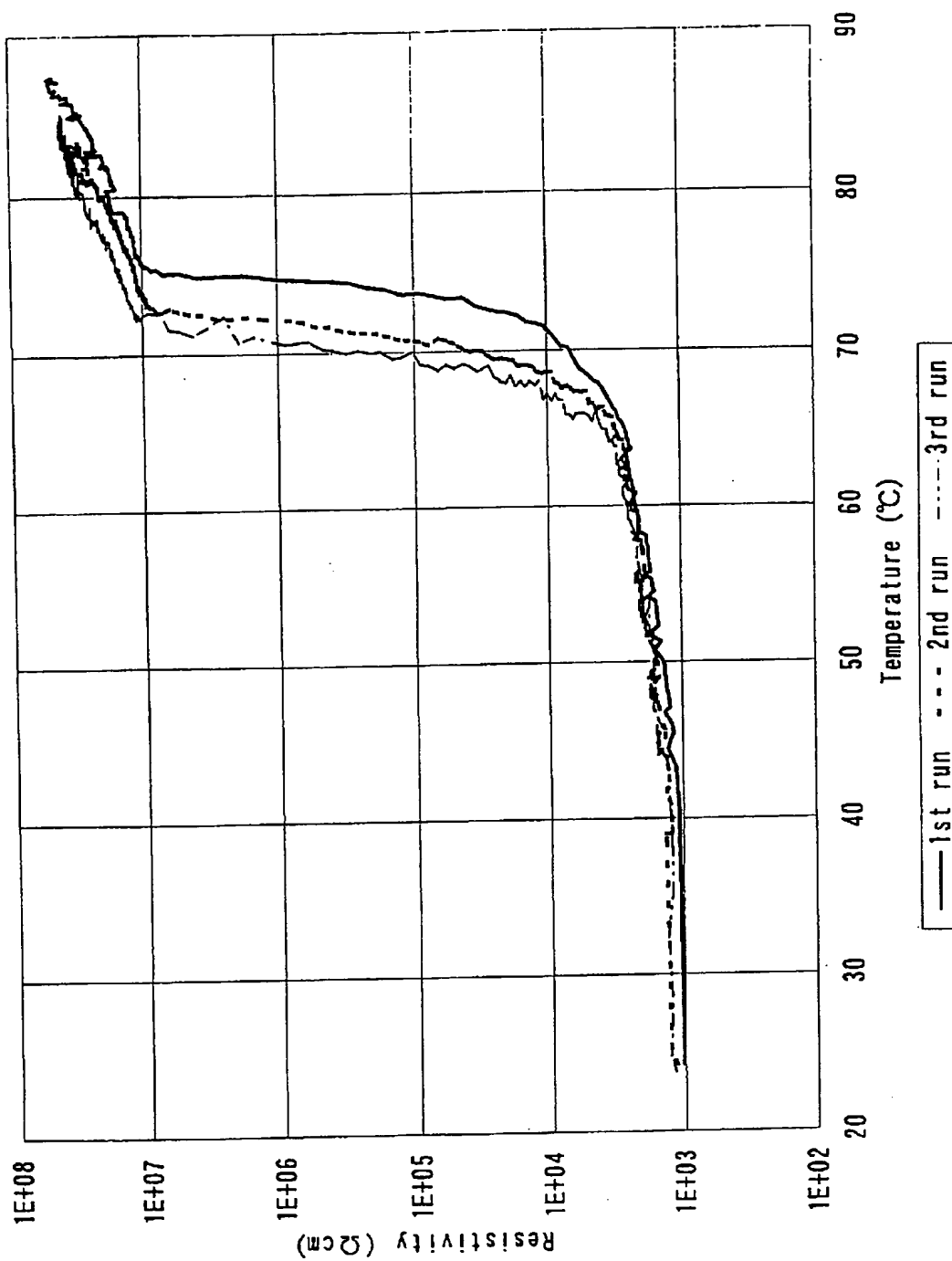


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01C7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01C7/02 C08F36/06Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-186783, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 July, 1989 (28.07.89) (Family: none)	1-6
A	JP, 9-268208, A (Ube Industries, Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97) (Family: none)	1-6
A	JP, 10-208902, A (TDK Corporation), 07 August, 1998 (07.08.98) (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2001 (26.04.01)Date of mailing of the international search report
15 May, 2001 (15.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' H01C7/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' H01C7/02 C08F36/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JOIS		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-186783, A (出光興産株式会社), 28. 7 月. 1989 (28. 07. 89) (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-268208, A (宇部興産株式会社), 14. 10 月. 1997 (14. 10. 97) (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 10-208902, A (ティーディーケイ株式会社), 7. 8月. 1998 (07. 08. 98) (ファミリーなし)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26. 04. 01	国際調査報告の発送日 15.05.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 重田 尚郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3565	